

04. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

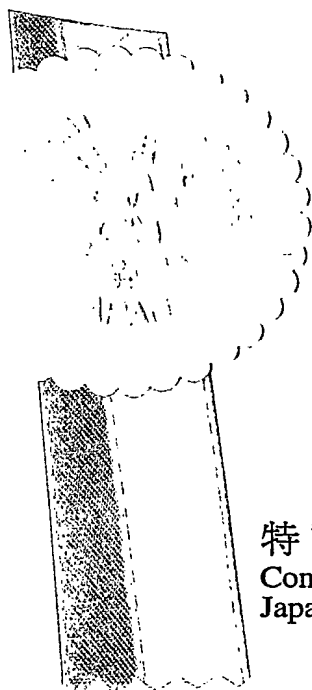
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 5 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 3 7 3 8 8
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 3 7 3 8 8]

出 願 人 株式会社村田製作所
Applicant(s):

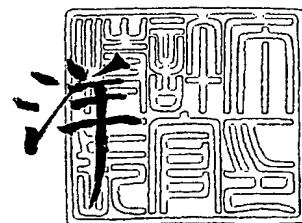
Best Available Copy



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 3 月 1 8 日

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 104014
【提出日】 平成16年 5月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C04B 35/00
H05K 1/03
H03H 3/00

【発明者】
【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目2番10号 株式会社村田製作所内
【氏名】 森 直哉

【発明者】
【住所又は居所】 京都府長岡京市天神二丁目2番10号 株式会社村田製作所内
【氏名】 守屋 要一

【特許出願人】
【識別番号】 000006231
【氏名又は名称】 株式会社村田製作所
【代表者】 村田 泰隆

【代理人】
【識別番号】 100085143
【弁理士】
【氏名又は名称】 小柴 雅昭
【電話番号】 06-6779-1498

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004- 55884
【出願日】 平成16年 3月 1日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 040970
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9602690

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

フォスフェイトを主成分とする第 1 のセラミック粉末と、
チタン酸カルシウムを主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも 1 種からなる第 2 のセラミック粉末と、

ホウケイ酸ガラス粉末と
を含み、

前記ホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で 3～15 重量%、マグネシウムを MgO 換算で 30～50 重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で 15～30 重量%、ケイ素を SiO_2 換算で 10～35 重量%、亜鉛を ZnO 換算で 6～20 重量%、および、アルミニウムを Al_2O_3 換算で 0～15 重量%含む、
絶縁体セラミック組成物。

【請求項 2】

前記ホウケイ酸ガラス粉末を 3～20 重量%含む、請求項 1 に記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 3】

前記第 1 のセラミック粉末を 70 重量%以上含む、かつ前記第 2 のセラミック粉末を 6～30 重量%含む、請求項 1 または 2 に記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 4】

前記ホウケイ酸ガラスは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相を析出し得る組成である、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 5】

前記フォスフェイトは、 MgO と SiO_2 とのモル比が、 MgO/SiO_2 比で、1.92～2.04 のものである、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 6】

前記第 1 のセラミック粉末は、前記フォスフェイト以外の不純物量が 5 重量%以下である、請求項 5 に記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 7】

前記第 1 のセラミック粉末の中心粒径 D_{50} が $1\mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 8】

前記第 2 のセラミック粉末が、前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および前記酸化チタンを主成分とするセラミック粉末である、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 9】

前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を 6～13 重量%含む、かつ前記酸化チタンを主成分とするセラミック粉末を 0.5～5.5 重量%含む、請求項 8 に記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 10】

前記第 2 のセラミック粉末が、前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を含み、前記チタン酸ストロンチウムは、 SrO と TiO_2 とのモル比が、 SrO/TiO_2 比で、0.92～1.05 のものである、請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 11】

前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、前記チタン酸ストロンチウム以外の不純物量が 1 重量%以下である、請求項 10 に記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項 12】

前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末の比表面積が、 $1.5 \sim 7.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項10または11に記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項13】

前記チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、当該セラミック粉末の SrTiO_3 (222) 面に対する X 線回折ピークの積分強度が 1000 以上である、請求項10ないし12のいずれかに記載の絶縁体セラミック組成物。

【請求項14】

請求項1ないし13のいずれかに記載の絶縁体セラミック組成物を 1000°C 以下の温度で焼成することによって得られる、絶縁性セラミック焼結体。

【請求項15】

積層された複数の絶縁性セラミック層と、前記絶縁性セラミック層に関連して設けられる配線導体とを備える、積層型セラミック電子部品であって、前記絶縁性セラミック層は請求項14に記載の絶縁性セラミック焼結体からなり、前記配線導体は銅または銀を主成分とする、積層型セラミック電子部品。

【書類名】明細書

【発明の名称】絶縁体セラミック組成物、絶縁性セラミック焼結体および積層型セラミック電子部品

【技術分野】**【0001】**

この発明は、絶縁体セラミック組成物に関するもので、特に、低温での焼成が可能なようにガラス成分を含む絶縁体セラミック組成物、それを焼成して得られる絶縁性セラミック焼結体、およびこの絶縁性セラミック焼結体を用いて構成される積層型セラミック電子部品に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

電子機器の小型化を可能にする有効な手段の1つとして、電子機器において多機能電子部品を用いることが行なわれている。多機能電子部品としては、たとえばセラミック多層モジュールがある。

【0003】

セラミック多層モジュールは、多層セラミック基板を備えている。多層セラミック基板の内部には、電気的接続機能を果たしたりコンデンサやインダクタなどの受動素子を構成したりするための配線導体が内蔵され、また、多層セラミック基板上には、種々の電子部品が搭載される。

【0004】

このようなことから、セラミック多層モジュールは、小型でありながら、多機能化を図ることができ、これを用いることによって、電子機器の小型化が可能になる。

【0005】

また、電子機器に対しては、上述したような小型化に加えて、高周波化に対する要望も高まっている。このような背景の下、高周波領域で用いられるセラミック多層モジュールにあつては、そこに備える多層セラミック基板が高周波特性に優れていることが望まれる。より具体的には、多層セラミック基板において積層構造を与える絶縁性セラミック層を構成する絶縁性セラミック焼結体が高周波特性に優れていることが望まれる。

【0006】

このような要望を満たし得る絶縁性セラミック焼結体を得るための絶縁体セラミック組成物として、たとえば特開2000-344571号公報（特許文献1）に記載されたものがある。特許文献1では、フォルステライトとチタン酸カルシウムとスピネルとを含む3成分系の絶縁体セラミック組成物が開示されている。特許文献1によれば、この絶縁体セラミック組成物は、より好ましい組成範囲において、周波数[GHz]／誘電損失($\tan \delta$)で表されるQf値として、38000GHz以上の値を示し、誘電率の温度係数として $-80 \sim +40 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ の値を示す、とされている。

【特許文献1】特開2000-344571号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

前述したセラミック多層モジュールに備える多層セラミック基板を製造しようとする場合、焼成工程が実施される。そして、この焼成工程では、多層セラミック基板に設けられる配線導体も同時に焼成されることになる。

【0008】

セラミック多層モジュールを高周波領域で問題なく用いることができるようにするには、まず、多層セラミック基板に備える配線導体を電気抵抗の低いものとしなければならない。そのため、配線導体に含まれる導電成分として、電気抵抗が低い、たとえば銅または銀のような金属を用いる必要がある。

【0009】

しかしながら、これら銅や銀のような金属は、その融点が比較的低い。そのため、これ

らの金属を含む配線導体と同時に焼成して、多層セラミック基板を得るには、多層セラミック基板に備える絶縁性セラミック層を構成するための絶縁体セラミック組成物は、たとえば1000℃以下といった低温で焼成できるものでなければならない。

【0010】

これに関連して、特許文献1に記載された絶縁体セラミック組成物の場合には、1140～1600℃の焼成温度が開示されていて、1000℃以下の温度での焼成が可能であるという条件を満たすことができない。

【0011】

また、多層セラミック基板において、高周波化に対応し、かつ配線導体の高密度化を可能にするには、そこに備える絶縁性セラミック層の低誘電率化が必要である。なお、特許文献1では、そこに開示された絶縁体セラミック組成物を焼成して得られた絶縁性セラミック焼結体の比誘電率の具体的数値については開示されていない。

【0012】

そこで、この発明の目的は、1000℃以下の温度で焼成することが可能であり、かつ比誘電率が低く、さらに高周波特性に優れた、より具体的には、共振周波数の温度特性を小さく制御することが可能であり、さらに高いQf値を得ることができる、絶縁体セラミック組成物を提供しようとするものである。

【0013】

この発明の他の目的は、上述の絶縁体セラミック組成物を焼成して得られる絶縁性セラミック焼結体、およびこの絶縁性セラミック焼結体を用いて構成される積層型セラミック電子部品を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

この発明に係る絶縁体セラミック組成物は、上述した技術的課題を解決するため、フォーストライトを主成分とする第1のセラミック粉末と、チタン酸カルシウムを主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる第2のセラミック粉末と、ホウケイ酸ガラス粉末とを含み、ホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で3～15重量%、マグネシウムを MgO 換算で30～50重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で15～30重量%、ケイ素を SiO_2 換算で10～35重量%、亜鉛を ZnO 換算で6～20重量%、および、アルミニウムを Al_2O_3 換算で0～15重量%含むことを特徴としている。

【0015】

この発明に係る絶縁体セラミック組成物において、ホウケイ酸ガラス粉末を3～20重量%含むことが好ましい。

【0016】

また、第1のセラミック粉末を70重量%以上含み、かつ第2のセラミック粉末を6～30重量%含むことが好ましい。

【0017】

ホウケイ酸ガラスは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相を析出し得る組成であることが好ましい。

【0018】

フォーストライトは、 MgO と SiO_2 とのモル比が、 MgO/SiO_2 比で、1.92～2.04のものであることが好ましい。この場合、第1のセラミック粉末は、フォーストライト以外の不純物量が5重量%以下であることがより好ましい。

【0019】

また、第1のセラミック粉末の中心粒径 D_{50} は1 μm 以下であることが好ましい。

【0020】

第2のセラミック粉末としては、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末の組み合わせを用いることが好ましい。

。この場合、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を6～13重量%含み、かつ酸化チタンを主成分とするセラミック粉末を0.5～5.5重量%含むようにすることがより好ましい。

【0021】

また、第2のセラミック粉末が、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を含む場合には、チタン酸ストロンチウムは、 SrO と TiO_2 とのモル比が、 SrO/TiO_2 比で、0.92～1.05のものであることが好ましい。

【0022】

上述の場合、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、チタン酸ストロンチウム以外の不純物量が1重量%以下であることがより好ましく、また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末の比表面積が、 $1.5 \sim 7.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、当該セラミック粉末の SrTiO_3 (222)面に対するX線回折ピークの積分強度が1000以上であることがより好ましい。なお、積分強度は、結晶化度を規定するものである。

【0023】

この発明は、また、上述した絶縁体セラミック組成物を1000℃以下の温度で焼成することによって得られる、絶縁性セラミック焼結体にも向けられる。

【0024】

また、この発明は、積層された複数の絶縁性セラミック層と、絶縁性セラミック層に関連して設けられる配線導体とを備える、積層型セラミック電子部品にも向けられる。この積層型セラミック電子部品において、絶縁性セラミック層が上述した絶縁性セラミック焼結体からなり、配線導体が銅または銀を主成分とすることを特徴としている。

【発明の効果】

【0025】

この発明に係る絶縁体セラミック組成物によれば、フォルステライトを主成分とする第1のセラミック粉末と、チタン酸カルシウムを主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末および酸化チタンを主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる第2のセラミック粉末と、特定の組成に選ばれたホウケイ酸ガラス粉末とを含むので、後の説明から明らかになるように、1000℃以下の温度で焼成することができ、この焼成によって得られた絶縁性セラミック焼結体は、化学的安定性に優れ、比誘電率が比較的低く、10000GHz以上のQf値を得ることができ、また、 $\pm 30 \text{ ppm} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 以内の共振周波数の温度係数(τ_f)を得ることができる。

【0026】

したがって、この発明に係る絶縁性セラミック焼結体をもって積層型セラミック電子部品を構成すれば、そこに備える配線導体の主成分として銅または銀を用いることができ、高周波用途に適した積層型セラミック電子部品とすることができる。

【0027】

この発明に係る絶縁体セラミック組成物では、ホウケイ酸ガラスの含有量を20重量%以下と減らすことができる。ホウケイ酸ガラスはコストが比較的高いものであるので、このように、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量を減らすことができれば、コスト的に有利である。また、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が減ることにより、添加物としての第2のセラミック粉末とガラスとの反応の制御が行ないやすくなり、添加物による τ_f の制御が容易になる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

この発明に係る絶縁体セラミック組成物は、フォルステライト(Mg_2SiO_4)を主成分とする第1のセラミック粉末と、チタン酸カルシウム(CaTiO_3)を主成分とするセラミック粉末、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)を主成分とするセラミック

粉末および酸化チタン (TiO_2) を主成分とするセラミック粉末からなる群より選ばれる少なくとも1種からなる添加物としての第2のセラミック粉末と、ホウケイ酸ガラス粉末とを含むものであるが、特に、ホウケイ酸ガラスの組成に特徴がある。

【0029】

ホウケイ酸ガラスは、リチウムを Li_2O 換算で3~15重量%、マグネシウムを MgO 換算で30~50重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で15~30重量%、ケイ素を SiO_2 換算で10~35重量%、亜鉛を ZnO 換算で6~20重量%、および、アルミニウムを Al_2O_3 換算で0~15重量%含んでいる。このホウケイ酸ガラスは、特に、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相を析出し得る組成であることが、焼結体において、より高いQ値およびより高い信頼性(耐湿性)を実現し得る点で好ましい。

【0030】

ホウケイ酸ガラスに含まれるリチウムは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ の構成成分となるもので、絶縁性セラミック組成物の焼結温度を下げるように作用する。ホウケイ酸ガラスにおいて、リチウムの含有量を Li_2O 換算で3~15重量%に限定したのは、3重量%未満であると、1000℃以下の温度での緻密化が不可能であり、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、また、Q値が低くなり、他方、15重量%を超えると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、Q値が低く、化学的安定性も低くなるためである。リチウムの含有量に関して、 Li_2O 換算で4~10重量%であることがより好ましく、これによって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

【0031】

次に、ホウケイ酸ガラスに含まれるマグネシウムは、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるもので、ガラス作製時の熔融温度を下げるように作用する。ホウケイ酸ガラスにおいて、マグネシウムの含有量を MgO 換算で30~50重量%に限定したのは、30重量%未満であると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出せず、Q値が低くなり、他方、50重量%を超えると、ガラス化が困難または不可能になるためである。マグネシウムの含有量は、より好ましくは、 MgO 換算で30~45重量%とされる。これによって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

【0032】

ホウケイ酸ガラスにおいて、ホウ素の含有量を B_2O_3 換算で15~30重量%に限定したのは、15重量%未満であると、ガラスの熔融温度が高くなり、他方、30重量%を超えると、焼結体において、耐湿性が低下し、結晶化度も低くなり、Q値が低くなるためである。ホウ素の含有量は、より好ましくは、 B_2O_3 換算で15~25重量%とされる。これによって、焼結体において、Q値がより高くなり、また、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 および TiO_2 との反応性が低くなる。

【0033】

ホウケイ酸ガラスに含まれるケイ素は、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるものである。ホウケイ酸ガラスにおいて、ケイ素の含有量を SiO_2 換算で10~35重量%に限定したのは、10重量%未満であると、焼結体の化学的安定性が低く、ガラス化しない場合もあり、他方、35重量%を超えると、焼結体において、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相が析出しなくなり、Q値が低くなるためである。ケイ素の含有量は、より好ましくは、 SiO_2 に換算して15~30重量%とされる。これによって、焼結体のQ値をより高くすることができる。

【0034】

ホウケイ酸ガラスに含まれる亜鉛は、 $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ 結晶相の構成成分となるもので、焼結体のQ値を上げる効果がある。ホウケイ酸ガラスにおいて、亜鉛の含有量を ZnO 換算で6~20重量%に限定したのは、6重量%未満であると、焼結体において、亜鉛が $\text{Li}_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{SiO}_4$ にならず、Q値の低下や化学的安定性を低下させることがあり、他方、20重量%を超えると、焼結体の化学的安定性が低くなるためである。

【0035】

アルミニウムは、ホウケイ酸ガラスに含有されない場合もあるが、 Al_2O_3 換算で15重量%以下の含有量をもって含有させることにより、焼結体の化学的安定性を向上させることができる。この発明に係る組成系の場合には、 Al_2O_3 はガラスの網目形成酸化物として働き、ガラスを失透しにくくする。なお、ガラスの失透とは、ガラスの製造時に結晶化をしてしまうことであり、一部が結晶化してしまったガラスを用いると、焼結性や電気的特性にばらつきが生じることになる。アルミニウムの含有量が Al_2O_3 換算で15重量%を超えると、1000℃以下の温度では緻密化しなくなり、焼結体の結晶化度が低下して、Q値が低くなる。アルミニウムの含有量は、より好ましくは、 Al_2O_3 換算で10重量%以下であることが好ましい。

【0036】

この発明に係る絶縁体セラミック組成物において、ホウケイ酸ガラス粉末は、好ましくは、3～20重量%含むようにされる。

【0037】

上述のように、ホウケイ酸ガラス粉末が3重量%以上含むことが好ましいとされたのは、3重量%未満であると、1000℃以下の温度では緻密化しなくなることがあるからである。他方、ホウケイ酸ガラス粉末の好ましい含有量が20重量%以下とされたのは、20重量%を超えると、コストの高いガラス量が増えて、コスト的に不利になるからである。また、ガラス量が増えると、前述した結晶相の割合が相対的に減少する傾向にあり、得られた焼結体のQ値が低くなることがある。

【0038】

言い換えると、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量は、3重量%以上であれば、より少ない方が好ましく、20重量%以下の、たとえば15重量%以下でも十分である。このように、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が減ると、添加物としての第2のセラミック粉末とガラスとの反応の制御が行ないやすくなり、添加物による共振周波数の温度特性の調整をより容易に行なえるようになる。

【0039】

この発明に係る絶縁体セラミック組成物において、第1のセラミック粉末を70重量%以上含み、かつ第2のセラミック粉末を6～30重量%含むことが好ましい。第1のセラミックの主成分となるフォルステライトは、 $-60\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の τ_f を有する。一方、第2のセラミックの主成分となる $CaTiO_3$ は、 $+800\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の τ_f 、同じく $SrTiO_3$ は、 $+1700\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の τ_f 、同じく TiO_2 は、 $+450\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ の τ_f を有する。また、ホウケイ酸ガラスは、負の τ_f を有する。これらを用いて、 $\pm 30\text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以内の τ_f を得るために上記の調合が好ましい。

【0040】

第1のセラミック粉末の主成分となるフォルステライトは、 MgO と SiO_2 とのモル比が、 MgO/SiO_2 比で、1.92～2.04のものであることが好ましい。 MgO/SiO_2 比が1.92未満または2.04を超えると、焼結体の化学的安定性が劣化することがあるからである。また、第1のセラミック粉末は、フォルステライト(Mg_2SiO_4)を主結晶相とするものであるが、その他には結晶相が存在しないか、あるいは、その他の結晶相として、 SiO_2 (クォーツ)、 MgO および $MgSiO_3$ (ステアタイト)の少なくとも1種を微量に含有してもよい。

【0041】

また、第1のセラミック粉末は、フォルステライト以外の不純物量が5重量%以下であることがより好ましい。不純物量が5重量%を超えると、焼結体のQ値が低下し、さらには、化学的安定性が劣化することがあるからである。なお、不純物としては、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 SnO_2 、 SrO 、 ZnO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等が挙げられる。

【0042】

第1のセラミック粉末の中心粒径 D_{50} は1 μm 以下であることが好ましい。この中心

粒径 $D50$ が $1\mu m$ を超えると、ホウケイ酸ガラス粉末の含有量が3～20重量%の範囲で緻密化しなくなることがあるからである。

【0043】

添加物としての第2のセラミック粉末は、焼結体における共振周波数の温度特性を調整するように作用する。

【0044】

第2のセラミック粉末に関して、 $CaTiO_3$ を主成分とするセラミック粉末が含有される場合、その含有量は15重量%以下であることが好ましい。15重量%を超えて含まれると、焼結体において、 Q 値が低くなることがあり、また、比誘電率が高くなり、高周波帯における伝送速度に影響を及ぼすからである。

【0045】

また、 $SrTiO_3$ を主成分とするセラミック粉末を含む場合には、その含有量は13重量%以下であることが好ましい。13重量%を超えて含まれると、焼結体において、 Q 値が低くなることがあり、また、比誘電率が高くなり、高周波帯における伝送速度に影響を及ぼすからである。

【0046】

また、 TiO_2 を主成分とするセラミック粉末は、結晶化度を上げる効果があるが、この効果を十分に発揮させるためには、0.3重量%以上含むことが好ましい。ただし、30重量%を超えると、焼結体において、比誘電率が高くなり、高周波帯における伝送速度に影響を及ぼすため、この TiO_2 系セラミック粉末の含有量は、30重量%以下であることが好ましい。

【0047】

なお、第2のセラミック粉末として、 $SrTiO_3$ を主成分とするセラミック粉末および TiO_2 を主成分とするセラミック粉末の組み合わせを選択した場合、これら $SrTiO_3$ および TiO_2 による共振周波数の温度特性の制御という役割に加えて、同等の τ_f に制御する場合、 $SrTiO_3$ を用いた場合の方が、 $CaTiO_3$ や TiO_2 を用いた場合よりも、比誘電率を低くすることができる。 TiO_2 については、ガラスの結晶化促進（すなわち、焼結体の高 Q 化および耐湿性向上）に対する寄与度が大きくなる。

【0048】

そして、 $SrTiO_3$ と TiO_2 との組み合わせを選択した場合、その他の特性を大きく劣化させることなく、焼結体の低誘電率化やガラスの結晶化促進を図るためには、その配合量を、絶縁体セラミック組成物全体に対して、 $SrTiO_3$ 系セラミック粉末については6～13重量%とし、 TiO_2 系セラミック粉末については0.3～5.5重量%とすることが好ましい。

【0049】

$SrTiO_3$ 系セラミック粉末が6重量%未満であると、焼結体の共振周波数の温度係数がマイナス側に大きくなってしまう傾向がある。他方、 $SrTiO_3$ 系セラミック粉末が13重量%を超えると、焼結体の Q 値が低くなってしまいう傾向がある。また、 TiO_2 系セラミック粉末が0.3重量%未満であると、結晶相が析出しにくくなる傾向があり、他方、5.5重量%を超えると、焼結体の共振周波数の温度係数がプラス側に大きくなる傾向がある。

【0050】

また、第2のセラミック粉末が、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末を含む場合には、チタン酸ストロンチウムは、 SrO と TiO_2 とのモル比が、 SrO/TiO_2 比で、0.92～1.05のものであることが好ましい。

【0051】

SrO/TiO_2 比が1.05を超えると、未反応の SrO が炭酸塩等の形で残留することがあり、 Q 値の低下を招いたり、ガラス成分と反応して耐湿性を低下させたりすることがある。また、 Sr_2TiO_4 等の結晶相が析出することもある。 Sr_2TiO_4 等が析出すると、この誘電率の温度係数(TCC)の絶対値は、 $SrTiO_3$ と比較すると

、小さいため、系全体のTCCを調整するためには、添加量が増加してしまい、Q値が低下することがある。

【0052】

他方、SrO/TiO₂比が0.92未満であると、SrTiO₃とTiO₂とが析出することがある。この発明では、TiO₂を別途添加することがあるため、SrTiO₃およびTiO₂の各添加量を調整すれば、電気的特性上、何ら問題はないが、製造工程上、その都度、SrTiO₃およびTiO₂の各添加量を調整することは、管理が煩雑になり、コストアップになることがある。

【0053】

上述の場合、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、チタン酸ストロンチウム以外の不純物量が1重量%以下であることがより好ましい。不純物としては、原料の段階で混入しているもの、あるいは製造工程の途中で混入するものがある。例としては、Nb₂O₅、Fe₂O₃、Na₂O等が挙げられる。これらの不純物は、単独でも総量でも1重量%を超えると、Q値が低下することがある。

【0054】

また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末の比表面積は、1.5～7.5m²/gであることがより好ましい。比表面積が1.5m²/g未満であると、焼結し難くなることがあり、他方、7.5m²/gを超えると、ガラスとの反応性が高くなり、Q値が低下することがあるからである。

【0055】

また、チタン酸ストロンチウムを主成分とするセラミック粉末は、当該セラミック粉末のSrTiO₃ (222)面に対するX線回折ピークの積分強度が1000以上であることがより好ましい。積分強度が1000未満であると、SrTiO₃の結晶性があまり高くなく、ガラスとの反応性が高くなり、Q値が低下することがあるからである。

【0056】

以上のような絶縁体セラミック組成物は、1000℃以下の温度で焼成することができ、それによって得られた絶縁性セラミック焼結体は、積層型セラミック電子部品を構成するため、有利に用いられる。

【0057】

図1は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の一例としてのセラミック多層モジュール1を示す断面図であり、図2は、図1に示したセラミック多層モジュール1を分解して示す斜視図である。

【0058】

セラミック多層モジュール1は、多層セラミック基板2を備えている。多層セラミック基板2は、積層された複数の絶縁性セラミック層3および積層された複数の高誘電性セラミック層4を備え、複数の絶縁性セラミック層3は、複数の高誘電性セラミック層4を挟むように位置している。

【0059】

絶縁性セラミック層3は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物を焼成して得られる絶縁性セラミック焼結体から構成されるもので、たとえば10以下といった比較的低い比誘電率を有している。

【0060】

他方、高誘電性セラミック層4は、たとえばチタン酸バリウムにガラスを加えた組成を有していて、その比誘電率は15以上、好ましくは30以上とされる。

【0061】

多層セラミック基板2は、種々の配線導体を備えている。配線導体としては、典型的には、セラミック層3および4間の特定の界面に沿って形成される内部導体膜6、セラミック層3および4の特定のものを貫通するように延びるビアホール導体7、および多層セラミック基板2の外表面上に形成される外部導体膜8がある。

【0062】

上述の内部導体膜6のうち、高誘電性セラミック層4に関連して設けられるもののいくつかは、静電容量を与えるように配置され、それによってコンデンサ素子を構成している。

【0063】

多層セラミック基板2の上面上には、複数の電子部品9～17が搭載されている。図示された電子部品9～17のうち、たとえば、電子部品9はダイオードであり、電子部品11は積層セラミックコンデンサであり、電子部品16は半導体ICである。これら電子部品9～17は、多層セラミック基板2の上面上に形成された外部導体膜8の特定のものに電気的に接続されながら、多層セラミック基板2の内部に形成された配線導体とともに、セラミック多層モジュール1にとって必要な回路を構成している。

【0064】

多層セラミック基板2の上面上には、電子部品9～17をシールドするための導電性キャップ18が固定されている。導電性キャップ18は、前述したビアホール導体7の特定のものに電気的に接続されている。

【0065】

また、セラミック多層モジュール1は、多層セラミック基板2の下面上に形成された外部導体膜8の特定のものを接続用端子として、図示しないマザーボード上に実装される。

【0066】

セラミック多層モジュール1は、周知のセラミック積層一体焼成技術を用いて製造することができる。

【0067】

すなわち、まず、絶縁性セラミック層3のためのセラミックグリーンシートが作製される。より具体的には、この発明に係る絶縁体セラミック組成物（すなわち、原料組成物）に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、セラミックスラリーを得る。このセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の寸法に打ち抜くことによって、セラミックグリーンシートを得る。そして、このセラミックグリーンシートに、配線導体を形成するため、銅または銀を主成分とする導電性ペーストを、所望のパターンをもって付与する。

【0068】

他方、高誘電性セラミック層4のための高誘電体セラミック組成物を含むセラミックグリーンシートが作製される。より具体的には、高誘電体セラミック組成物として、たとえば、

(1) 特開平11-310455号公報に記載されるような $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{ReO}_{3/2}-\text{BiO}_3$ 系セラミック粉末（ただし、Reは希土類元素）と、13～50重量%の SiO_2 、3～30重量%の B_2O_3 、40～80重量%のアルカリ土類金属酸化物および0.1～10重量%の Li_2O を含むガラス粉末との混合物からなる、セラミック組成物、または

(2) 特開平11-228222号公報に記載されるような $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{ReO}_{3/2}$ 系セラミック粉末（ただし、Reは希土類元素）と、13～50重量%の SiO_2 、3～30重量%の B_2O_3 、40～80重量%のアルカリ土類金属酸化物および0.5～10重量%の Li_2O を含むガラス粉末との混合物からなる、セラミック組成物が用意される。

【0069】

このようなセラミック組成物に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、セラミックスラリーを得る。このセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の寸法に打ち抜くことによって、セラミックグリーンシートを得る。そして、このセラミックグリーンシートに、配線導体を形成するため、銅または銀を主成分とする導電性ペーストを、所望のパターンをもって付与する。

【0070】

次に、上述のようにして得られた絶縁性セラミックグリーンシートおよび高誘電性セラ

ミックグリーンシートを、それぞれ、所定の順序で所定の枚数積層し、次いで、厚み方向に加圧する。

【0071】

次に、上述のようにして得られた生の積層体を1000℃以下、たとえば800～1000℃の温度で焼成することにより、多層セラミック基板2を得ることができる。ここで、焼成は、配線導体が銅を主成分とする場合、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で実施され、銀を主成分とする場合には、大気等の酸化性雰囲気中で実施される。

【0072】

次に、多層セラミック基板2の表面に、半田付け等を適用して、電子部品9～17を搭載し、導電性キャップ18を取り付けることによって、セラミック多層モジュール1が完成される。

【0073】

以上のようなセラミック多層モジュール1によれば、多層セラミック基板2に備える絶縁性セラミック層3が、この発明に係る絶縁体セラミック組成物を用いて構成されており、さらに、配線導体6～8が銅または銀等の比抵抗の小さい金属を主成分として形成されているので、絶縁性セラミック層3の比誘電率が低く、共振周波数の温度特性にも優れ、Q値も高く、それゆえ、高周波用途に適し、かつ信頼性に優れたセラミック多層モジュール1を得ることができる。

【0074】

図3ないし図5は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の他の例としてのLCフィルタ21を説明するためのものである。ここで、図3は、LCフィルタ21の外観を示す斜視図であり、図4は、LCフィルタ21が与える等価回路図であり、図5は、LCフィルタを製造するにあたって焼成工程に付される中間製品としての生の積層体22を分解して示す斜視図である。

【0075】

LCフィルタ21は、図3に示すように、複数の積層された絶縁性セラミック層をもって構成される積層構造物としての部品本体23を備え、この部品本体23の外表面上であって、各端部には、端子電極24および25が設けられ、各側面の中間部には、端子電極26および27が設けられている。

【0076】

LCフィルタ21は、図4に示すように、端子電極24および25の間に直列接続された2つのインダクタンスL1およびL2を構成し、インダクタンスL1およびL2の接続点と端子電極26および27との間にキャパシタンスCを構成するものである。

【0077】

図5を参照して、生の積層体22は、焼成されることによって部品本体23となるべきもので、複数の積層されたセラミックグリーンシート28～40を備えている。なお、セラミックグリーンシートの積層数は図示したものに限定されない。

【0078】

セラミックグリーンシート28～40の各々は、この発明に係る絶縁体セラミック組成物に、バインダ樹脂および溶剤からなる有機ビヒクルを添加し、これらを混合して得られたセラミックスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、乾燥した後、所定の大きさに打ち抜くことによって得られたものである。

【0079】

また、図4に示すようなインダクタンスL1およびL2ならびにキャパシタンスCを与えるため、セラミックグリーンシート28～40の特定のものと関連して、以下のような態様で配線導体が設けられる。

【0080】

セラミックグリーンシート30には、インダクタンスL1の一部を構成するコイルパターン41が形成されるとともに、このコイルパターン41の一方端から延びる引出しパターン42が形成され、コイルパターン41の他方端には、ビアホール導体43が設けられ

る。

【0081】

セラミックグリーンシート31には、インダクタンスL1の一部を構成するコイルパターン44が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体45が設けられる。コイルパターン44の他方端は、前述したビアホール導体43に接続される。

【0082】

セラミックグリーンシート32には、上述のビアホール導体45に接続されるビアホール導体46が設けられる。

【0083】

セラミックグリーンシート33には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン47が形成されるとともに、コンデンサパターン47から延びる引出しパターン48および49が形成される。また、セラミックグリーンシート33には、前述したビアホール導体46に接続されるビアホール導体50が設けられる。

【0084】

セラミックグリーンシート34には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン51が形成されるとともに、コンデンサパターン51に接続されるビアホール導体52が設けられる。コンデンサパターン51は、前述したビアホール導体50に接続される。

【0085】

セラミックグリーンシート35には、キャパシタンスCの一部を構成するコンデンサパターン53が形成されるとともに、このコンデンサパターン53から延びる引出しパターン54および55が形成される。また、このセラミックグリーンシート35には、前述したビアホール導体52に接続されるビアホール導体56が設けられる。

【0086】

セラミックグリーンシート36には、上述のビアホール導体56に接続されるビアホール導体57が設けられる。

【0087】

セラミックグリーンシート37には、インダクタンスL2の一部を構成するコイルパターン58が形成されるとともに、その一方端には、ビアホール導体59が設けられる。コイルパターン58の他方端は、前述したビアホール導体57に接続される。

【0088】

セラミックグリーンシート38には、インダクタンスL2の一部を構成するコイルパターン60が形成されるとともに、このコイルパターン60の一方端から延びる引出しパターン61が形成される。コイルパターン60の他方端は、前述したビアホール導体59に接続される。

【0089】

以上のような配線導体としての、コイルパターン41、44、58および60、引出しパターン42、48、49、54、55および61、ビアホール導体43、45、46、50、52、56、57および59、ならびにコンデンサパターン47、51および53を形成するにあたっては、銅または銀を主成分とする導電性ペーストが用いられ、この導電性ペーストの付与のため、たとえばスクリーン印刷が適用される。

【0090】

生の積層体22を得るため、セラミックグリーンシート28～40を、図5に示した順序で積層し、厚み方向に加圧することが行なわれる。

【0091】

その後、生の積層体22を1000℃以下、たとえば800～1000℃の温度で焼成することにより、図3に示した部品本体23を得ることができる。ここで、焼成は、前述したセラミック多層モジュール1の場合と同様、配線導体が銅を主成分とする場合には、窒素雰囲気等の非酸化性雰囲気中で実施され、銀を主成分とする場合には、大気等の酸化性雰囲気中で実施される。

【0092】

次に、部品本体23の外表面上に、端子電極24～27が形成される。これら端子電極24～27の形成のため、たとえば、銅または銀を主成分とする導電性ペーストの塗布および焼付け、または、蒸着、めっきもしくはスパッタリングなどの薄膜形成法等が適用される。

【0093】

以上のようにして、LCフィルタ21を得ることができる。

【0094】

なお、この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品は、図示したようなセラミック多層モジュール1やLCフィルタ21に限定されるものではない。たとえば、マルチチップモジュール用多層セラミック基板、ハイブリッドIC用多層セラミック基板などの各種多層セラミック基板、あるいはこれらの多層セラミック基板に電子部品を搭載した様々な複合電子部品、さらには、チップ型積層コンデンサやチップ型積層誘電体アンテナなどの様々なチップ型積層電子部品に対しても、この発明に係る絶縁体セラミック組成物を適用することができる。

【0095】

次に、この発明に係る絶縁体セラミック組成物によって得られる特性を確認するため、ならびに、絶縁体セラミック組成物について、この発明の範囲、あるいはより好ましい範囲を求めるために実施した実験例について説明する。

【0096】

(実験例1)

まず、絶縁体セラミック組成物に含まれるホウケイ酸ガラス粉末として、表1に示すような種々の組成のものを用意した。

【0097】

【表 1】

ガラス 記号	Li ₂ O (重量%)	MgO (重量%)	B ₂ O ₃ (重量%)	SiO ₂ (重量%)	ZnO (重量%)	Al ₂ O ₃ (重量%)	備考
* G1	2.0	38.0	25.0	27.0	8.0	—	
G2	3.5	38.0	25.0	25.5	8.0	—	
G3	15.0	32.0	20.0	23.0	10.0	—	
* G4	16.5	32.0	20.0	21.5	10.0	—	
* G5	6.0	28.0	26.0	28.0	8.0	4.0	
G6	6.0	30.0	26.0	28.0	8.0	4.0	
G7	5.0	49.0	22.0	18.0	6.0	—	
* G8	5.0	55.0	19.0	15.0	6.0	—	ガラス化不可
* G9	8.0	44.0	14.0	25.0	7.0	2.0	ガラス化困難
G10	8.0	42.0	16.0	25.0	7.0	2.0	
G11	6.0	34.0	29.0	21.0	10.0	—	
* G12	6.0	33.0	31.0	20.0	10.0	—	
* G13	10.0	38.0	23.0	9.0	10.0	10.0	ガラス化不可
G14	10.0	38.0	23.0	11.0	10.0	8.0	
G15	6.0	35.0	17.0	34.0	8.0	—	
* G16	6.0	33.0	17.0	36.0	8.0	—	
* G17	6.0	31.0	28.0	31.0	4.0	—	
G18	6.0	31.0	26.0	31.0	6.0	—	
G19	6.0	37.0	19.0	18.0	20.0	—	
* G20	6.0	35.0	19.0	18.0	22.0	—	
* G21	6.0	35.0	20.0	15.0	8.0	16.0	
G22	6.0	35.0	20.0	16.5	8.0	14.5	
G23	6.0	41.0	20.0	26.0	7.0	—	

【0098】

表 1 において、「ガラス記号」に*を付したものは、この発明の範囲外の組成を有するガラス粉末である。

【0099】

表 1 に示したガラス粉末のうち、「ガラス化不可」または「ガラス化困難」であったガラス G 8、G 9 および G 13 を除いて、平均粒径 1 ~ 2 μ m になるまで粉碎し、絶縁体セラミック組成物のためのホウケイ酸ガラス粉末とした。

【0100】

他方、絶縁体セラミック組成物に含まれる第 1 のセラミック粉末として、平均粒径（中心粒径 D₅₀）0.8 μ m の Mg₂SiO₄ 粉末を用意するとともに、第 2 のセラミック粉末として、平均粒径 1.5 μ m の CaTiO₃ 粉末、平均粒径 1.5 μ m の SrTiO₃ 粉末および平均粒径 1.0 μ m の TiO₂ 粉末をそれぞれ用意した。

【0101】

次に、表 2 に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るため、上述した第 1 の

セラミック粉末とホウケイ酸ガラス粉末と第2のセラミック粉末とを混合した。

【0102】

【表2】

試料 番号	第1のセラミック量 (重量%)	ホウケイ酸ガラス		第2のセラミック	
		種類	量(重量%)	種類	量(重量%)
* 1	70.0	G1	20.0	CT	10.0
2	70.0	G2	20.0	CT	10.0
3	85.0	G3	3.0	CT	12.0
* 4	85.0	G4	3.0	CT	12.0
* 5	77.0	G5	15.0	CT	8.0
6	77.0	G6	15.0	CT	8.0
7	74.0	G7	15.0	CT	11.0
8	74.0	G10	15.0	CT	11.0
9	76.0	G11	15.0	CT	9.0
* 10	76.0	G12	15.0	CT	9.0
11	74.0	G14	18.0	CT	8.0
12	74.0	G15	18.0	CT	8.0
* 13	74.0	G16	18.0	CT	8.0
* 14	75.0	G17	15.0	CT	10.0
15	75.0	G18	15.0	CT	10.0
16	79.0	G19	20.0	CT	8.0
* 17	85.0	G20	2.0	CT	8.0
* 18	66.5	G21	19.0	CT	13.5
19	65.5	G22	19.0	CT	14.5
20	80.0	G23	9.0	CT	11.0
21	82.0	G23	9.0	ST	9.0
22	65.0	G23	10.0	T	25.0
23	80.0	G23	9.0	CT/T	10.0 / 1.0
24	82.0	G23	9.0	ST/T	8.7 / 0.3
25	84.0	G23	9.0	ST/T	6.0 / 1.0
26	82.0	G23	9.0	ST/T	8.0 / 1.0
27	80.0	G23	9.0	ST/T	10.0 / 1.0
28	78.0	G23	9.0	ST/T	12.0 / 1.0
29	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5 / 1.5
30	79.0	G23	9.0	ST/T	8.5 / 3.5
31	77.0	G23	9.0	ST/T	8.5 / 5.5
32	92.0	G7	7.0	T	1.0
33	67.0	G14	30.0	T	3.0

【0103】

表2において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外の絶縁体セラミック組

成物である。

【0104】

また、表2において、「第1のセラミック量」の欄には、第1のセラミック粉末としての Mg_2SiO_4 粉末の添加量が示されている。

【0105】

また、「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄には、表1の「ガラス記号」が示され、同じく「量」の欄には、ホウケイ酸ガラス粉末の添加量が示されている。

【0106】

また、「第2のセラミック」における「種類」の欄には、第2のセラミック粉末として、 $CaTiO_3$ (=CT)、 $SrTiO_3$ (=ST) および TiO_2 (=T) のいずれが用いられたかが示され、同じく「量」の欄には、その添加量が示されている。

【0107】

次に、表2に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物100重量部に対して、バインダとしてのアクリル系樹脂を20重量部、および溶剤としてのメチルエチルケトン30重量部加えて造粒し、この粉末をプレス成形し、円柱状の成形体を得た。そして、成形体を、1000℃以下の温度で焼成し、試料となる絶縁性セラミック焼結体を得た。

【0108】

次に、表3に示すように、各試料について、比誘電率(ϵ_r)、Qf値、共振周波数の温度係数(τ_f)および化学的安定性を評価した。

【0109】

なお、 ϵ_r 、Qf値および τ_f の測定には、誘電体共振器法を用い、測定周波数が10GHzになるように試料寸法を調整した。また、化学的安定性は、 ϵ_r およびQf値を評価した試料を用いて、PCT(プレッシャークッカーテスト)を温度120℃および相対湿度95%の条件下で100時間行なった後にQf値に著しい劣化がないかどうかを判断したもので、表3において、著しい劣化がなかった場合には、化学的安定性が良好であるとして、「○」で表し、著しい劣化があった場合には、化学的安定性が良好でないとして、「×」で表した。

【0110】

【表 3】

試料 番号	ϵ_r	Qf値 (GHz)	τ_f (ppm $\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	化学的安定性
* 1	焼結せず			
2	9.5	28000	-5	○
3	11.2	10500	+5	○
* 4	9.8	8500	-15	×
* 5	9.1	4800	-15	○
6	9.3	12000	-12	○
7	10.5	41000	+10	○
8	9.8	38000	-10	○
9	8.8	22000	+25	○
* 10	8.4	4000	+20	×
11	9.2	25000	-25	○
12	7.8	23000	-15	○
* 13	7.7	5500	-12	○
* 14	10.5	25000	-20	×
15	10.5	41000	-22	○
16	8.9	41000	-20	○
* 17	8.9	36000	-22	×
* 18	焼結せず			
19	12.4	22000	+18	○
20	10.5	52000	-15	○
21	9.0	49000	-14	○
22	12.5	45000	-16	○
23	11.0	56000	-6	○
24	8.8	53000	-8	○
25	7.5	65000	-30	○
26	8.0	60000	-18	○
27	10.2	40000	+5	○
28	11.2	32000	+15	○
29	9.0	54000	-8	○
30	9.5	55000	-9	○
31	10.5	52000	-11	○
32	6.7	120000	-60	○
33	7.1	31000	-70	○

【0111】

表3においても、この発明の範囲外の試料番号には、*が付されている。

【0112】

表2および表3に示したこの発明の範囲内の試料は、表2の「ホウケイ酸ガラス」にお

ける「種類」の欄を参照すればわかるように、表1に示したこの発明の範囲内のホウケイ酸ガラスを含むとともに、第1のセラミック粉末としての Mg_2SiO_4 粉末と第2のセラミック粉末としての $CaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ および TiO_2 の少なくとも1種からなる粉末とを含んでいる。その結果、1000℃以下の温度で焼成することができ、化学的安定性に優れ、10000GHz以上のQf値を示し、 $\pm 10 ppm^\circ C^{-1}$ 以内の τ_f を示している。

【0113】

これに対して、表1に示したガラスG1は、 Li_2O が3重量%未満であり、そのため、これを用いた表2および表3の試料1では、1000℃以下の温度で焼結しなかった。他方、ガラスG4は、 Li_2O が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料4では、Qf値が10000GHz未満となり、化学的安定性も劣っていた。

【0114】

ガラスG5は、 MgO が30重量%未満であり、そのため、これを用いた試料5では、Qf値が10000GHz未満と低くなった。他方、ガラスG8は、 MgO が50重量%を超えている。そのため、ガラス化できなかった。

【0115】

ガラスG9は、 B_2O_3 が15重量%未満であり、ガラス化が困難であった。他方、ガラスG12は、 B_2O_3 が30重量%を超えており、そのため、これを用いた試料10では、Qf値が10000GHz未満と低く、化学的安定性も劣っていた。

【0116】

ガラスG13は、 SiO_2 が10重量%未満であり、そのため、ガラス化できなかった。他方、ガラスG16は、 SiO_2 が35重量%を超えており、そのため、これを用いた試料13では、Qf値が10000GHz未満と低かった。

【0117】

ガラスG17は、 ZnO が6重量%未満であり、そのため、これを用いた試料14では、化学的安定性が劣っていた。他方、ガラスG20は、 ZnO が20重量%を超えており、そのため、これを用いた試料17では、化学的安定性が劣っていた。

【0118】

ガラスG21は、 Al_2O_3 が15重量%を超えており、そのため、これを用いた試料18は、1000℃以下の温度で焼結しなかった。

【0119】

(実験例2)

絶縁体セラミック組成物に含まれる第1のセラミック粉末として、表4に示すような MgO/SiO_2 モル比、不純物量および平均粒径(中心粒径D50)を有する、フォルスセライトを主成分とする種々のセラミック粉末を用意した。

【0120】

なお、表4において、第1のセラミック「F4」からなるセラミック粉末は、実験例1において用いた第1のセラミック粉末に相当している。不純物量は、ICP(プラズマ発分光分析)によって測定した。第1のセラミック粉末に含まれる不純物は、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 MnO_2 、 NiO 、 SnO_2 、 SrO 、 ZnO 、 P_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Li_2O 、 Na_2O および/または K_2O であった。

【0121】

【表 4】

第1の セラミック記号	MgO/SiO ₂ モル比	不純物量 (重量%)	平均粒径 (μ m)
* F1	1.90	1.6	0.7
F2	1.93	2.1	0.8
F3	1.95	1.9	0.7
F4	2.00	1.8	0.8
F5	2.03	1.6	0.8
* F6	2.06	2.0	0.7
F7	1.99	3.2	0.7
F8	2.00	4.5	0.7
* F9	1.99	5.8	0.8
* F10	2.01	1.8	1.2

【0122】

表4において、「第1のセラミック記号」に*を付したものは、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する第1のセラミック粉末である。

【0123】

表5に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るため、上述の表4に示した第1のセラミック粉末のいずれかとホウケイ酸ガラス粉末と第2のセラミック粉末とを混合した。表5において、「第1のセラミック」における「種類」の欄には、表4の「第1のセラミック記号」が示され、同じく「量」の欄には、第1のセラミック粉末の添加量が示されている。

【0124】

【表 5】

試料 番号	第1のセラミック		ホウケイ酸ガラス		第2のセラミック	
	種類	量(重量%)	種類	量(重量%)	種類	量(重量%)
29	F4	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
* 34	F1	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
35	F2	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
36	F3	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
37	F5	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
* 38	F6	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
39	F7	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
40	F8	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
* 41	F9	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5
* 42	F10	81.0	G23	9.0	ST/T	8.5/1.5

【0125】

表5において、試料番号に*を付したものは、表4に示したように、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する第1のセラミック粉末を用いた、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する絶縁体セラミック組成物である。

【0126】

また、表5の「ホウケイ酸ガラス」の欄に示すように、この実験例2では、ホウケイ酸ガラス粉末として、表1に示したガラス「G23」からなるもので、平均粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$ になるまで粉碎したものを、これを9.0重量%の添加量をもって混合した。

【0127】

また、この実験例2では、第2のセラミック粉末として、表5の「第2のセラミック」における「種類」の欄に示すように、平均粒径 $1.5\mu\text{m}$ の SrTiO_3 (=ST)粉末および平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の TiO_2 (=T)粉末を用意し、同じく「量」の欄に示すように、ST粉末を8.5重量%、およびT粉末を1.5重量%といった各添加量をもって混合した。

【0128】

なお、表5には、比較を容易にするため、表2に示した試料29が再び示されている。

【0129】

次に、表5に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を用いて、実験例1の場合と同様にして、試料となる絶縁性セラミック焼結体を作製し、表6に示すように、各試料について、比誘電率(ϵ_r)、Qf値、共振周波数の温度係数(τ_f)および化学的安定性を評価した。

【0130】

【表6】

試料 番号	ϵ_r	Qf値 (GHz)	τ_f (ppm $^{\circ}\text{C}$)	化学的安定性
29	9.0	54000	-8	○
* 34	8.6	56000	-12	×
35	8.7	55000	-14	○
36	8.9	54000	-10	○
37	9.2	51000	-6	○
* 38	9.3	45000	-7	×
39	9.1	33000	-6	○
40	9.3	14000	-4	○
* 41	9.4	8000	1	×
* 42	焼結せず			

【0131】

表6においても、この発明の好ましい範囲から外れた試料番号には、*が付されている。

【0132】

試料35~37、39および40では、表4に示したように、第1のセラミック粉末F4を用いた試料29の場合と同様、 MgO/SiO_2 モル比が $1.92\sim 2.04$ の範囲にあり、不純物量が5重量%以下であり、かつ、平均粒径(中心粒径D50)が $1\mu\text{m}$ 以下であるという条件を満足する、第1のセラミック粉末「F2」、「F3」、「F5」、「F7」および「F8」のいずれかを用いており、表6に示すように、試料29に匹敵する評価結果が得られている。

【0133】

これらに対して、試料34では、 MgO/SiO_2 モル比が1.92未満である第1のセラミック粉末「F1」を用いたので、化学的安定性が劣っていた。他方、試料38では、 MgO/SiO_2 モル比が2.04を超える第1のセラミック粉末「F6」を用いたの

で、化学的安定性が劣っていた。

【0134】

試料41では、不純物量が5重量%を超える第1のセラミック粉末「F9」を用いたので、Qf値が低く、また、化学的安定性が劣っていた。

【0135】

試料42では、平均粒径（中心粒径D50）が1 μ mを超える第1のセラミック粉末「F10」を用いたので、1000℃以下の温度で焼結しなかった。

【0136】

（実験例3）

絶縁体セラミック組成物に含まれる第2のセラミック粉末の一部として、表7に示すようなSrO/TiO₂ モル比、不純物種類および量、比表面積ならびに積分強度を有する、SrTiO₃ を主成分とする平均粒径1.5 μ mの種々のセラミック粉末を用意した。なお、表7に示した不純物量は、ICP（プラズマ発光分光分析）によって測定した。また、積分強度は、粉末X線回折法により、SrTiO₃（222）の回折ピークから求めた。X線回折測定装置は、ターゲットがCuであり、管電圧を50kV、管電流を250mAとし、連続測定でサンプリング幅を0.02°とした。

【0137】

【表7】

第2の セラミック記号	SrO/TiO ₂ モル比	不純物		比表面積 (m ² /g)	積分強度
		種類	量(重量%)		
* S1	1.07	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	4.5	2200
S2	1.05	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	4.5	2200
S3	1.02	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	4.5	2200
S4	0.96	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	4.5	2200
S5	0.92	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	4.5	2200
* S6	0.90	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	4.5	2200
S7	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.90	4.5	2200
* S8	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	1.05	4.5	2200
* S9	1.00	Nb ₂ O ₅ , CaO, Na ₂ O, BaO	1.50	3.0	2000
* S10	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	1.3	2500
S11	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	1.5	2350
S12	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	5.5	2200
S13	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	7.5	2000
* S14	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	8.0	1500
* S15	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	7.0	850
S16	1.00	BaO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	0.15	6.5	1200

【0138】

表7において、「第2のセラミック記号」に*を付したものは、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有するSrTiO₃系セラミック粉末である。

【0139】

表8に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るため、表8の「第2のセラミック」における「種類」の欄に示すように、上述の表7に示したSrTiO₃系セラミック粉末「S1」～「S16」のいずれか、および平均粒径1.0 μ mのTiO₂（=T）

粉末を、それぞれ、「量」の欄に記載の添加量となるように混合したものを、第2のセラミック粉末として用いた。

【0140】

また、表8に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るため、表8の「ホウケイ酸ガラス」における「種類」の欄に示すように、この実験例3では、ホウケイ酸ガラス粉末として、表1に示したガラス「G23」からなるもので、平均粒径1～2 μ mになるまで粉碎したものを用い、これを、「量」の欄に示した添加量をもって混合した。

【0141】

さらに、表8に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を得るため、この実験例3では、第1のセラミック粉末として、実験例1の場合と同様、表4の第1のセラミック「F4」からなるものを用い、これを、表8に示した「第1のセラミック量」の欄に示した添加量をもって混合した。

【0142】

【表8】

試料 番号	第1のセラミック量 (重量%)	ホウケイ酸ガラス		第2のセラミック	
		種類	量(重量%)	種類	量(重量%)
* 50	81	G23	9.0	S1/T	8.5/1.5
51	81	G23	9.0	S2/T	8.5/1.5
52	81	G23	9.0	S3/T	8.5/1.5
53	81	G23	9.0	S4/T	8.5/1.5
54	81	G23	9.0	S5/T	8.5/1.5
* 55	80.5	G23	9.0	S6/T	9.0/1.5
56	81	G23	9.0	S7/T	8.5/1.5
* 57	81	G23	9.0	S8/T	8.5/1.5
* 58	81	G23	9.0	S9/T	8.5/1.5
* 59	81	G23	9.0	S10/T	8.5/1.5
60	80	G23	10.0	S11/T	8.5/1.5
61	81	G23	9.0	S12/T	8.5/1.5
62	81	G23	9.0	S13/T	8.5/1.5
* 63	81	G23	9.0	S14/T	8.5/1.5
* 64	81	G23	9.0	S15/T	8.5/1.5
65	81	G23	9.0	S16/T	8.5/1.5

【0143】

表8において、試料番号に*を付したものは、表7に示したように、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する第2のセラミック粉末を用いた、この発明の好ましい範囲から外れた条件を有する絶縁体セラミック組成物である。

【0144】

次に、表8に示した各試料に係る絶縁体セラミック組成物を用いて、実験例1の場合と同様にして、試料となる絶縁性セラミック焼結体を作製し、表9に示すように、各試料について、比誘電率(ϵ_r)、Qf値、共振周波数の温度係数(τ_f)および化学的安定性を評価した。

【0145】

【表 9】

試料 番号	ϵ_r	Qf値 (GHz)	τ_f (ppm $\cdot^\circ\text{C}^{-1}$)	化学的安定性
* 50	8.8	9000	-15.0	×
51	8.9	45000	-8.0	○
52	9.0	47000	-7.5	○
53	9.0	52000	-8.0	○
54	8.8	51000	-7.5	○
* 55	9.1	55000	-12.0	○
56	8.9	20000	-10.0	○
* 57	8.9	8500	-10.5	○
* 58	9.1	6000	-9.5	○
* 59	焼結せず			
60	8.8	41000	-10.0	○
61	9.0	51000	-8.0	○
62	9.1	49000	3.0	○
* 63	9.3	9000	5.0	○
* 64	9.3	7500	-15.0	×
65	9.2	20000	-9.0	○

【0146】

表 9 においても、この発明の好ましい範囲から外れた試料番号には、* が付されている。

【0147】

試料 51～54、56、60～62 および 65 では、第 2 のセラミック粉末の一部となる SrTiO_3 系セラミック粉末として、 SrO/TiO_2 モル比が 0.92～1.05 の範囲にあり、不純物量が 1 重量% 以下であり、比表面積が 1.5～7.5 m^2/g の範囲にあり、 SrTiO_3 (222) 面に対する X 線回折ピークの積分強度が 1000 以上であるという条件を満足する、表 7 に示した第 2 のセラミック粉末「S2」、「S3」、「S4」、「S5」、「S7」、「S11」、「S12」、「S13」および「S16」のいずれかを用いており、表 9 に示すように、良好な評価結果が得られている。

【0148】

これらに対して、試料 50 では、 SrO/TiO_2 モル比が 1.05 を超える第 2 のセラミック粉末「S1」を用いたので、Qf 値の低下を招き、また、化学的安定性が劣っていた。

【0149】

他方、試料 55 では、 SrO/TiO_2 モル比が 0.92 未満である第 2 のセラミック粉末「S6」を用いている。この実験例 3 では、第 2 のセラミック粉末として TiO_2 を別途添加し、 SrTiO_3 および TiO_2 の各添加量を調整しているため、特に問題となる特性はもたらされなかった。しかしながら、このような添加量の調整は、一般的に、比較的面倒である。

【0150】

試料 57 および 58 では、不純物が 1 重量% を超える第 2 のセラミック粉末「S8」および「S9」をそれぞれ用いたので、Q 値が低下した。

【0151】

試料 59 では、比表面積が $1.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満である第 2 のセラミック粉末「S10」を用いたので、 1000°C 以下の温度で焼結しなかった。他方、試料 63 では、比表面積が $7.5 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超える第 2 のセラミック粉末「S14」を用いたので、Q 値が低下した。

【0152】

試料 64 では、積分強度が 1000 未満である第 2 のセラミック粉末「S15」を用いたので、Q 値が低下し、また、化学的安定性が劣っていた。

【図面の簡単な説明】

【0153】

【図 1】この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の一例としてのセラミック多層モジュール 1 を示す断面図である。

【図 2】図 1 に示したセラミック多層モジュール 1 を分解して示す斜視図である。

【図 3】この発明に係る絶縁体セラミック組成物の用途となる積層型セラミック電子部品の他の例としての LC フィルタ 21 の外観を示す斜視図である。

【図 4】図 3 に示した LC フィルタ 21 が与える等価回路図である。

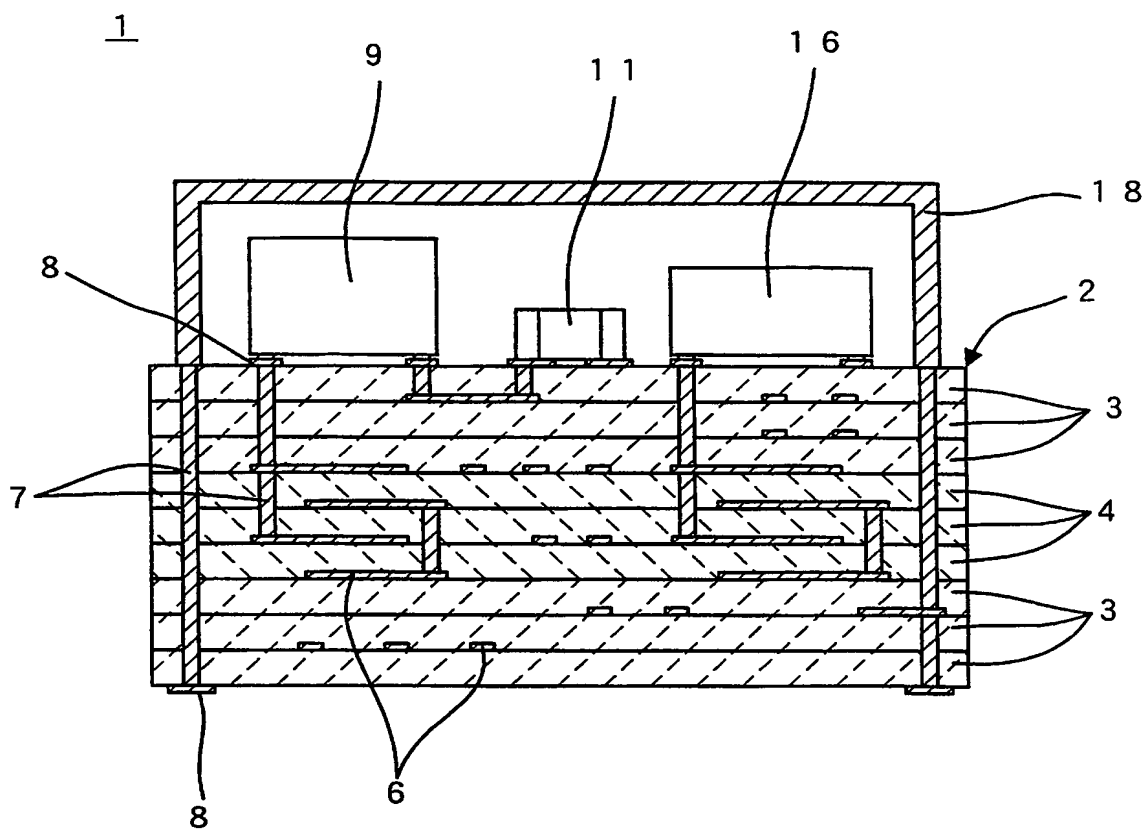
【図 5】図 3 に示した LC フィルタ 21 を製造するにあたって焼成工程に付される中間製品としての生の積層体 22 を分解して示す斜視図である。

【符号の説明】

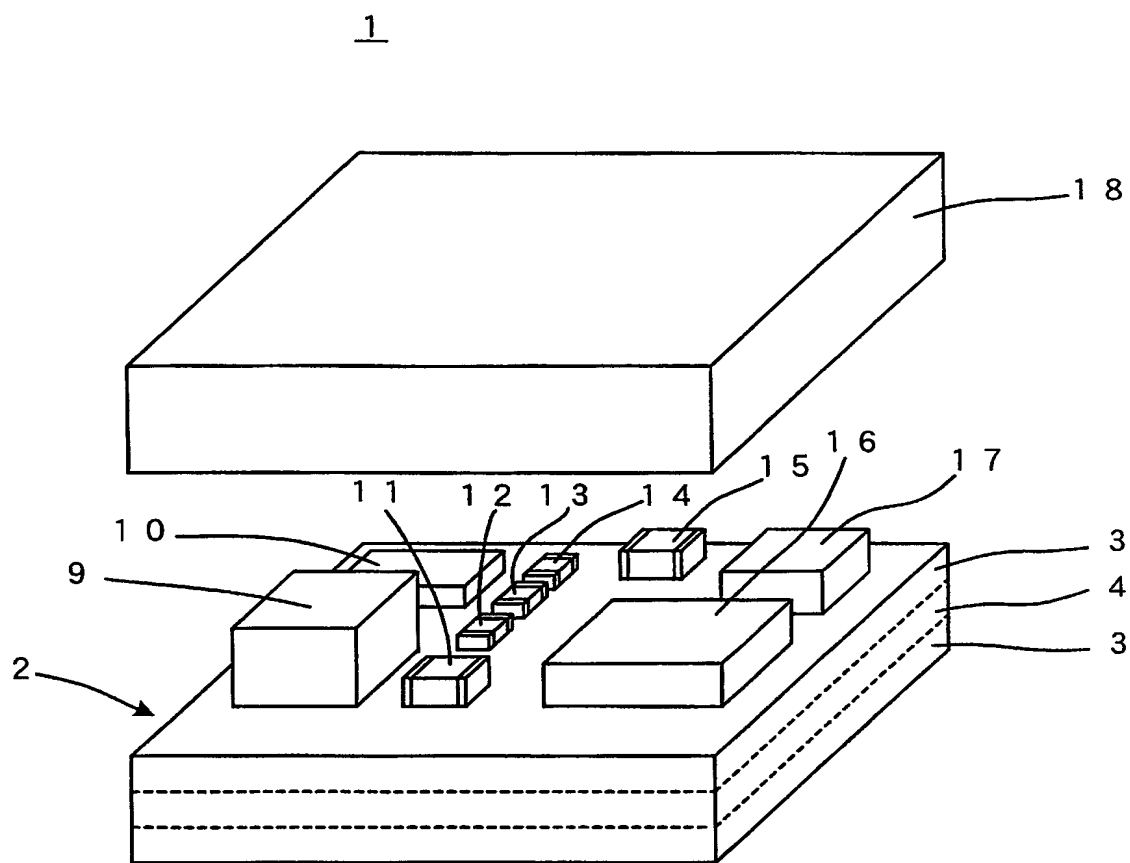
【0154】

- 1 セラミック多層モジュール
- 2 多層セラミック基板
- 3 絶縁性セラミック層
- 6 内部導体膜
- 7, 43, 45, 46, 50, 52, 56, 57, 59 ビアホール導体
- 8 外部導体膜
- 21 LC フィルタ
- 23 部品本体
- 24 ~ 27 端子電極
- 28 ~ 40 セラミックグリーンシート
- 41, 44, 58, 60 コイルパターン
- 42, 48, 49, 54, 55, 61 引出しパターン
- 47, 51, 53 コンデンサパターン

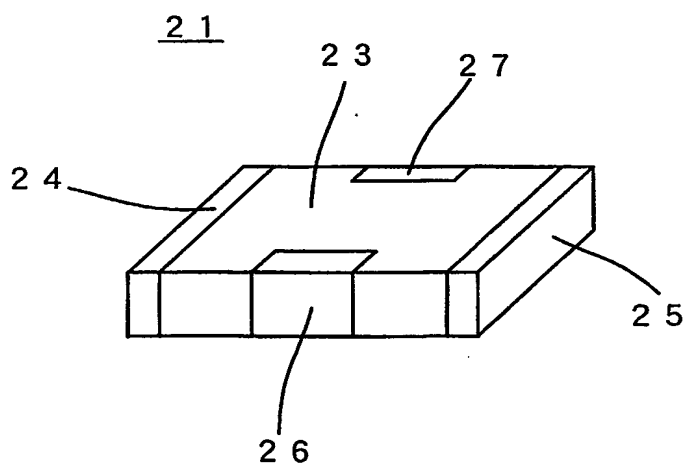
【書類名】 図面
【図 1】



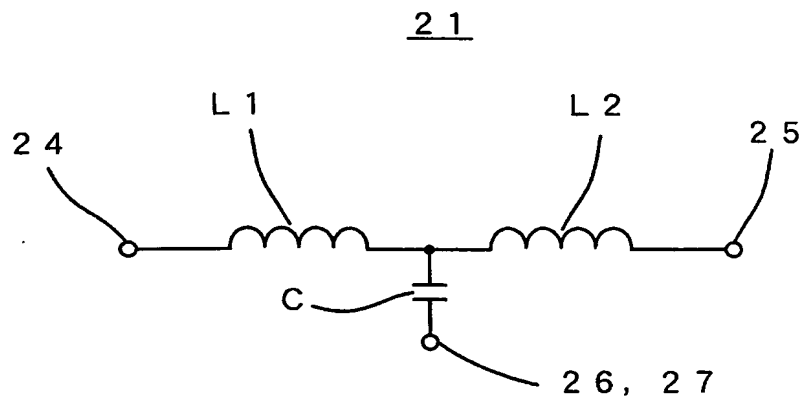
【図 2】



【図 3】

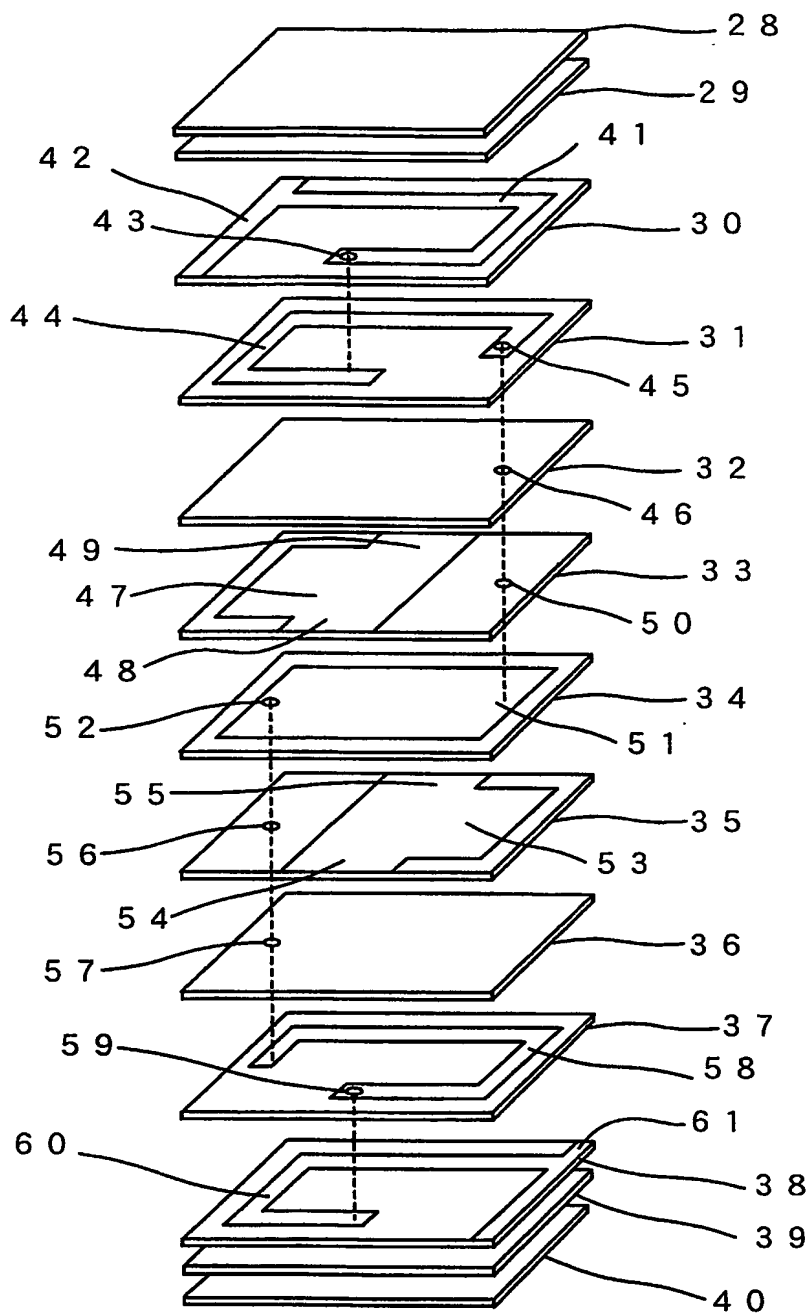


【図 4】



【図 5】

22



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 1000℃以下の温度で焼成可能であり、焼成後の焼結体において、比誘電率が低く、共振周波数の温度係数を小さく制御でき、さらに高いQ値を得ることができる、絶縁体セラミック組成物を提供する。

【解決手段】 フォルステライトを主成分とする第1のセラミック粉末と、 CaTiO_3 、 SrTiO_3 および TiO_2 より選ばれる少なくとも1種を主成分とする第2のセラミック粉末と、ホウケイ酸ガラス粉末とを含み、ホウケイ酸ガラス粉末は、リチウムを Li_2O 換算で3～15重量%、マグネシウムを MgO 換算で30～50重量%、ホウ素を B_2O_3 換算で15～30重量%、ケイ素を SiO_2 換算で10～35重量%、亜鉛を ZnO 換算で6～20重量%、および、アルミニウムを Al_2O_3 換算で0～15重量%含む、絶縁体セラミック組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 1 3 7 3 8 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 2 3 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由] 新規登録
住 所 京都府長岡京市天神二丁目 2 6 番 1 0 号
氏 名 株式会社村田製作所
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 2 日
[変更理由] 住所変更
住 所 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号
氏 名 株式会社村田製作所

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001463

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-137388
Filing date: 06 May 2004 (06.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.